

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-075307

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 11-246244

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 31.08.1999

(72)Inventor : OTANI YASUHISA

(54) MANUFACTURE OF TONER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a toner superior in dispersion of a colorant and controlled in the dispersion degree of a charge controlling agent and a wax.

SOLUTION: The manufacturing method of the toner has an open roll type continuous kneader having functions for heating and cooling a composition containing a kneaded product obtained by melting and mixing a colorant in a binder resin in advance, the binder resin and the charge controlling agent and at the time of melting and kneading, the kneader is provided with feed inlets in plural positions along a axial direction of a roll of the kneader, and the kneaded product and the binder resin and the charge controlling agent are continuously fed from the end of the roll 0 L-0.9 L (L being the length of the roll) on a side of the inlet and melt kneading operation is carried out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3432774

[Date of registration]

23.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-75307

(P2001-75307A)

(43)公開日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード*(参考)

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 8 1

2 H 0 0 5

9/08

3 6 5

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-246244

(22)出願日

平成11年8月31日(1999.8.31)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 大谷 泰久

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74)代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

Fターム(参考) 2H005 AA06 AB00 CA14

(54)【発明の名称】 トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】着色剤の分散に優れ、荷電制御剤、ワックスの分散度を制御したトナーを製造する方法を提供すること。

【解決手段】予め着色剤を結着樹脂に溶融混合した混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを含有する組成物を加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて溶融混練する工程を有するトナーの製造方法であって、前記溶融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、前記混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを該混練機の入り口側のロール端部 O L (但し、Lはロール長さを示す)～0.9 L の位置から連続的に供給して溶融混練を行う、トナーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め着色剤を結着樹脂に溶融混合した混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを含有する組成物を加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて溶融混練する工程を有するトナーの製造方法であって、前記溶融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、前記混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを該混練機の入り口側のロール端部0 L（但し、Lはロール長さを示す）～0.9 Lの位置から連続的に供給して溶融混練を行う、トナーの製造方法。

【請求項2】 1個所以上の供給口からワックスをさらに供給する請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法等に用いられるトナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 トナーの性能に関する要素として、帯電量制御とワックスなどの添加剤の分散度制御がある。トナー粒子内の各種原料の分散状態は、粉砕法によるトナーの製造方法においては、原料を混合する工程と混練する工程とによって、実質的に決定される。しかし、例えば、特許第2677685号公報のような押出機を用いた方法では、混練熱による組成物の温度上昇に伴い、トナーとして要求される荷電制御剤、ワックス等の分散を十分に行うことができないという問題を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、着色剤の分散に優れ、荷電制御剤、ワックスの分散度を制御したトナーを製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の要旨は、予め着色剤を結着樹脂に溶融混合した混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを含有する組成物を加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用いて溶融混練する工程を有するトナーの製造方法であって、前記溶融混練に際して、該混練機のロールの軸方向に沿って複数の位置に供給口を設け、前記混練物と結着樹脂と荷電制御剤とを該混練機の入り口側のロール端部0 L（但し、Lはロール長さを示す）～0.9 Lの位置から連続的に供給して溶融混練を行う、トナーの製造方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】 また、本発明のトナーの製造方法においては、溶融混練する際に加熱及び冷却機能を有するオープンロール型連続混練機を用い、かつ複数の供給口から原料を供給する点に一つの大きな特徴がある。これにより、荷電制御剤等の分散度を容易に制御でき、安定した荷電特性を有するトナーを容易に製造することが

できるという優れた効果を発現する。

【0006】 本発明に用いられるオープンロール型連続混練機は、2本のロールが並行に近接して配設されたオープンロール型連続混練機に、ロールの軸方向に沿って複数の位置に原料の供給口を設けたものが使用される。各ロールは、熱媒体を通すことにより加熱又は冷却を行うことができる。即ち、一方を加熱ロールとし、結着樹脂の溶融温度付近の温度に調節し、もう一方のロールを冷却ロールとし、結着樹脂の溶融温度以下の温度に調節する。なお、溶融温度（ T_m ）は、高化式フローテスター（CFT-500、島津製作所（株）製）を用い、ダイスの細孔の径1 mm、長さ1 mm、荷重20 kg/cm²（196 N/cm²）、昇温速度6℃/minの条件下で1 cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度とする。

【0007】 2本のロールの間隙は、好ましくは0.1～10 mm、更に好ましくは0.1～3 mmである。また、各ロールの構造、大きさ、材料等について特に限定はなく、ロール表面は、平滑であってもよく、波型、凸凹型等であってもよい。

【0008】 2本のロールを内方向、逆の方向に回転させながら、ロールの軸方向に沿って複数の位置に設けられた供給口からロール上面又は2本のロールの間に原料を供給することで、混練を行うことが好ましい。

【0009】 その際のロールの回転数は、周速度2～100 m/minであることが好ましく、2本のロールの回転数比（冷却ロールの回転数/加熱ロールの回転数）は、1/10～9/10であることが好ましい。

【0010】 また、混練温度と、ロール回転数とを適宜調節することにより所望の混練力を得ることができる。

【0011】 なお、オープンロール型連続混練機へ原料を供給するには、例えば、テーブルフィーダー等を用いて行う。

【0012】 また、原料を供給する前に、各原料を混合装置を用いて予備混合してもよい。混合装置としては、特に限定するものではなく、ヘンシェルミキサー（三井鉱山製）、スーパーミキサー（カワタ製）、ハイスピードミキサー（深江工業製）等の高速攪拌型混合装置が挙げられる。

【0013】 また、本発明のトナーの製造方法においては、前記オープンロール型連続混練機を用いて溶融混練するに際して、マスターバッチのように予め、着色剤を結着樹脂に溶融混合した混練物を用いる点にも一つの大きな特徴がある。かかる混練物を用いることにより、結着樹脂中に着色剤等を十分に分散させることができるという優れた効果を発現する。

【0014】 本発明に用いられる結着樹脂としては、特に限定されるものではなく、黒トナー又はカラートナー用の公知の結着樹脂を使用することができ、例えば、特

開平7-98518号公報第3頁第4欄第37行~第6頁第10欄第10行に記載のポリエステル樹脂、ビニル樹脂等の結着樹脂や、原料モノマー混合物に離型剤を混合し、重合反応で得られた結着樹脂を用いても良い。

【0015】前記混練物中の結着樹脂の含有量は、50~90重量%が好ましく、60~80重量%がより好ましい。

【0016】また、荷電制御剤やワックス等を含有する最終組成物中における50~95重量%、より好ましくは80~95重量%である。なお、本発明において、結着樹脂は、前記混練物中に含有させて用いると共に、前記オープンロール型連続混練機に別途添加して使用される。

【0017】着色剤としては、特に限定されるものではなく、黒トナー又はカラートナー用の公知の着色剤を使用することができる。着色剤は、黒色着色剤、黄色顔料、赤色若しくは紅色顔料、青色系顔料、緑色顔料等があり、これらの着色剤は単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0018】前記混練物中の着色剤の含有量は、10~50重量%が好ましく、20~40重量%がより好ましい。

【0019】また、最終組成物中における着色剤の含有量は、着色剤の含有量は、2~15重量%が好ましく、3~10重量%がより好ましい。

【0020】前記混練物の製造方法としては、特に限定はなく、例えば、加熱ロールミル、回分式ニーダー、2軸押し出し機、オープンロール型連続混練機等の公知の製造装置を用いて、結着樹脂の熔融温度(T_m)に対して、T_m-20℃~T_m+50℃でマスターバッチを行えばよい。

【0021】前記混練物及び結着樹脂のオープンロール型連続混練機への供給は、着色剤の分散度をより向上させる観点から、0L~0.9Lの位置、好ましくは0L~0.5Lの位置、より好ましくは0L~0.3Lの位置の1箇所以上の供給口から行うことができる。

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = \frac{\sum n \frac{1}{2} a \cdot \frac{1}{2} b}{\sum n \frac{1}{2} (a+b)} \quad (1)$$

【0025】(a:粒子の長径[μm]、b:粒子の短径[μm]、n:粒子の測定個数、なお、長径及び短径は透過型電子顕微鏡で観察して得た。)で求めることができる。

【0026】また、荷電制御剤の最終組成物中における含有量は、電荷を付与することの観点から、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であることが望ましく、荷電制御及びトナーとしての透明性の観点から、1.5重量%以下、好ましくは10重量%以下であること

【0022】荷電制御剤としては、特に限定されるものではなく、黒トナー又はカラートナー用の公知の荷電制御剤を使用することができる。負帯電トナー用の荷電制御剤としては、クロム・アゾ錯体染料；鉄アゾ錯体染料；コバルト・アゾ錯体染料；サリチル酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体もしくは塩化合物；ナフトール酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体もしくは塩化合物；ベンジル酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ホウ素錯体もしくは塩化合物；長鎖アルキル・カルボン酸塩、長鎖アルキル・スルホン酸塩などの界面活性剤類等が挙げられる。また、正帯電トナー用の荷電制御剤としては、ニグロシン染料及びその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、四級ビリジニウム塩、グアニジン塩、アミジン塩等の誘導体等が挙げられる。

【0023】荷電制御剤は、所望の分散度に合わせて、0L~0.9Lの位置、重複せず好ましくは0L~0.8Lの位置、より好ましくは0.2L~0.7Lの位置の1箇所以上の供給口から供給する。また、荷電制御剤を複数用いるとき、それぞれの目的の分散度に合わせて、その供給位置を変えることができる。なお、荷電制御剤は、分散度を上げていくとその効果は上昇するものの、更にその分散度を上げすぎるとその効果は下降していく。従って、用いる荷電制御剤の最適な分散度となるように、平均粒径(荷電制御剤の分散粒径)を制御するのが好ましく、荷電制御剤の混練物中における最適な平均粒径は、0.1~3μm、好ましくは0.1~2μmであることが望ましい。荷電制御剤を高分散させるためには、オープンロール型連続混練機を用いる際に、混練時の混合熱を除去し、混練物の粘度を上昇させて、より強い分散力を生じさせるのが好ましい。該平均粒径は、式(I):

【0024】

【数1】

が望ましい。

【0027】また、本発明に用いられる組成物は、さらにワックス等を含有してもよい。ワックスとしては、天然ワックス及び合成ワックス類、シリコン系、高級脂肪酸、ポリオレフィン系、低分子重合体等が挙げられる。これらの中でも、天然ワックスが好適に用いられ、具体的には、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、蜜ロウ等が挙げられる。

【0028】ワックスは、所望の分散度に合わせて、0

L~0.9Lの位置、好ましくは0L~0.8Lの位置、より好ましくは0L~0.6Lの位置の1個所以上の供給口から供給することが好ましい。また、ワックスを複数用いるとき、それぞれの目的の分散度に合わせ、その供給位置を変えることができる。トナー中におけるワックスは、結着樹脂とは相溶せず分離した状態で存在するため、ワックスの平均粒径（ワックスの分散粒径）が大きすぎると、ワックスがトナー表面に現れ、現像機内の感光体に付着したり、時間の経過と共に、帯電量が低下し安定した現像が行えなくなる。一方、ワックスの平均粒径が小さすぎると、定着時に、ワックスがブリードアウトする速度が遅くなり、オフセット防止剤として働かなくなる。そのため、前記式(1)で求められるワックスの平均粒径は、トナーの重量平均粒径(D)に対して、0.1~0.3D μm であることが好ましく、具体的には、0.5~3 μm であることが望ましい。なお、トナーの重量平均粒径(D)は、コールターカウンター（ベックマン・コールター社、アパチャー100 μm ）にて測定した。

【0029】また、ワックスの最終組成物中における含有量は、良好なオフセット防止効果を発揮させる観点から、1重量%以上、好ましくは3重量%以上であることが望ましく、感光体へのフィルミング抑制の観点から、20重量%以下、好ましくは15重量%以下であること

混練物①の調製

・ポリエステル樹脂〔ガラス転移点(T_g)=60℃、溶融温度T_m=110℃(酸成分：テレフタル酸40重量部、フマル酸60重量部；アルコール成分：ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン100重量部)〕

・銅フタロシアニン顔料(C. I. ピグメント・ブルー(C. I. Pigment Blue)15:3) 70重量部 30重量部

前記組成の原料を加熱ロールミルを用いて100℃で溶融混合して混練物①を調製した。なお、ガラス転移点とは、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製、商品名：DSC210）を用い、200℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10℃/分で昇温し

処方①

混練物① 17重量部

ポリエステル樹脂（混練物①の調製に用いたものと同じ） 88重量部

荷電制御剤

ベンジル酸ホウ素錯体（商品名：LR-147、日本カーリット（株）製）

1.5重量部

サリチル酸クロム錯体（商品名：E-84、オリエント化学工業（株）製）

1.5重量部

【0038】実施例1

前記処方①の原料1.5kgを、テーブルフィーダーを用いてオープンロール型連続混練機（三井鉱山（株）製、商品名：ニーデックス）に連続的に供給した。その際の各原料の供給位置とその供給量を表1に示す。な

が望ましい。

【0030】以上のような溶融混練の工程により得られた最終混練物は、オープンロール型連続混練機から連続的に取り出すことができる。得られた最終混練物は、冷却した後、固化し、粉碎し、分級するなど公知の工程でさらに処理することにより、トナーを製造することができる。

【0031】冷却に用いられる冷却装置としては、例えば、冷却ベルト等が挙げられる。

【0032】粉碎に用いられる粉碎装置としては、例えば、ジェットミル、衝突板式ミル、回転型機械ミル等が挙げられる。

【0033】分級に用いられる分級装置としては、例えば、風力分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。

【0034】かくして得られたトナーは、着色剤の分散性、さらには電荷制御剤、ワックス等の分散性に優れたものである。

【0035】かかるトナーを電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法等の印刷方法に使用すると、トナーに印刷機内の感光体へのフィルミングもなく、印刷後も画像が安定しているという優れた効果が発現される。

【0036】

【実施例】

て熱履歴を測定した際の、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をいう。

【0037】

お、各原料の供給位置が同じ場合には、各原料を混合装置であるヘンシェルミキサー（有効容量10L）に投入し、羽根回転数を2500回転/分にて1分間混合を行って、得られた混合物を用いた。

【0039】この際に使用したオープンロール型連続混

練機はロール外径0.14[m]、有効ロール長0.6[m]のものであり、運転条件は、高回転側ロール（前ロール）回転数75回転/分、低回転側ロール（後ロール）回転数50回転/分、ロール間隙0.1mm、ロール内の加熱及び冷却媒体温度は、高回転ロールの原料投入側が100℃及び混練物排出側が100℃であり、低回転ロールの原料投入側が30℃及び混練物排出側が30℃、原材料混合物の供給速度は10kg/時、平均滞留時間は約2分間であった。

【0040】得られたトナー混練物を冷却ベルトにて冷却後、φ2[mm]のスクリーンを有するミルにて粗砕した。次に、この粗砕物を衝突板型ジェットミルにて粉碎し、更に、サイクロン型風力分級機にて粗粉及び微粉をカットし、重量平均粒径が9μmのシアントナーとした。なお、トナーの重量平均粒径は、コールターカウンターにて測定した。更に得られたトナー100重量部に対して、疎水性シリカ（「アエロジルR-972」、日本アエロジル（株）製）1.0重量部を外添して、現像剤とした。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径0.3μmに分散していた。更に、直径15mmの現像ロールを有する市販の非磁性一成分方式のフルカラー電子写真記録装置を用いて、10,000枚の耐刷試験を行ったところ、安定した画像を得ることができた。

【0041】実施例2

処方①を用いて、各原料の供給位置と供給量を表1に示すようにした以外は、実施例1と同条件で溶融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9μm）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷

処方②

混練物①	17重量部
ポリエステル樹脂（混練物①の調製に用いたものと同じ）	88重量部
荷電制御剤	
ベンジル酸ホウ素錯体	1.5重量部
サリチル酸クロム錯体	1.5重量部
カルナバワックス	10重量部

【0046】実施例5

処方②を用いて、各原料の供給位置と供給量を表1に示すようにした以外は、実施例1と同条件で溶融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9μm）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径0.5μmに分散していた。さらに10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができ、感光体へのフィルミングも無く良好であった。

【0047】比較例2

処方②を用いて、各原料の供給位置と供給量を表1に示

電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径0.5μmに分散していた。さらに10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

【0042】実施例3

処方①を用いて、各原料の供給位置と供給量を表1に示すようにした以外は、実施例1と同条件で溶融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9μm）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径1μmに分散していた。さらに10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

【0043】実施例4

処方①を用いて、各原料の供給位置と供給量を表1に示すようにした以外は、実施例1と同条件で溶融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9μm）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径0.5μmに分散していた。さらに10,000枚の耐刷試験においても安定した画像を得ることができた。

【0044】比較例1

処方①を用いて、各原料の供給位置と供給量を表1に示すようにした以外は、実施例1と同条件で溶融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9μm）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径3.5μmに分散し、10,000枚の耐刷試験において、荷電制御剤の分散不良により、かぶり、転写率の低下及び現像むらが生じ、安定した画像を得ることができなかった。

【0045】

すようにした以外は、実施例1と同条件で溶融混練等の製造を行い、現像剤（重量平均粒径9μm）を得た。得られた現像剤を透過型電子顕微鏡（2500倍）にて荷電制御剤粒径について観察をしたところ、平均粒径3.5μmに分散し、10,000枚の耐刷試験において、荷電制御剤の分散不良により、かぶり、転写率の低下及び現像むらが生じ、安定した画像を得ることができなかった。

【0048】

【表1】

		混練物*1	結着樹脂	荷電制御剤	カルナバックス
		供給位置*2 及び供給量	供給位置 及び供給量	供給位置 及び供給量	供給位置 及び供給量
実施例	1	0L 100	0L 100	0.3L 100	—
	2	0L 100	0L 100	0.5L 100	—
	3	0L 100	0L 100	0.8L 100	—
	4	0L 100	0L 50 0.5L 50	0.5L 100	—
	5	0L 100	0L 100	0.5L 100	0.5L 100
比較例	1	0L 100	0L 100	0.95L 100	—
	2	0L 100	0L 100	0.95L 100	0.5L 100

*1: 予め着色剤を結着樹脂に熔融混合した混練物。

*2: 供給量は重量基準の分割割合を示す。

【0049】

【発明の効果】本発明を用いて、得られたトナーは、着色剤の分散に優れ、また荷電制御剤、ワックスの分散度

が適度に制御されたものであり、特に電子写真法、静電印刷法及び磁気記録法等において良好に用いられる。